

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-029387

(43)Date of publication of application : 02.02.1996

(51)Int.Cl.

G01N 27/409  
B01D 53/32  
B01D 53/56  
G01N 27/419  
G01N 27/416  
H01M 14/00

(21)Application number : 06-162025

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 14.07.1994

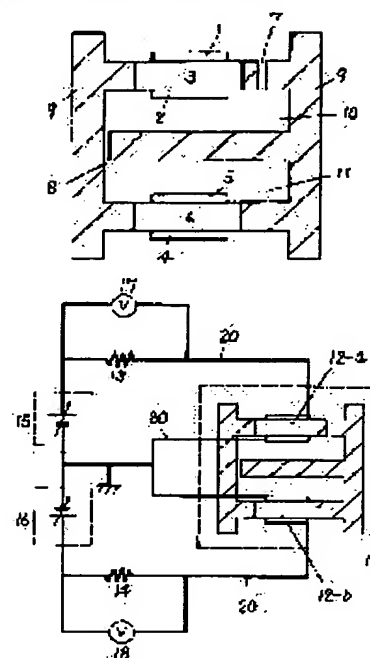
(72)Inventor : FUKUDA AKIO

## (54) ELECTROCHEMICAL ELEMENT AND NITROGEN OXIDE CONCENTRATION MEASURING APPARATUS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrochemical element which can measure nitrogen oxide concentration at a low temperature even in the case of a high oxygen concentration, and provide a nitrogen oxide concentration measuring apparatus which uses the electrochemical element.

CONSTITUTION: The electrochemical element comprises first and second electrochemical elements 12-a, 12-b which has positive electrode 1, 4 and negative electrodes 2, 5 provided via solid electrolytes 3, 6 and gas diffusing resistors 7, 8. The nitrogen oxide concentration measuring apparatus comprises the elements 12-a, 12-b, resistors 13, 14, voltage applying means 15, 16, voltage detecting means 17, 18, heating means 19 and circuit means 20.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3067532

[Date of registration] 19.05.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-29387

(43) 公開日 平成8年(1996)2月2日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/409				
B 0 1 D 53/32	Z A B			
53/56				

G 0 1 N 27/ 58 B

B 0 1 D 53/ 34 1 2 9 Z

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-162025

(22) 出願日 平成6年(1994)7月14日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 福田 明雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

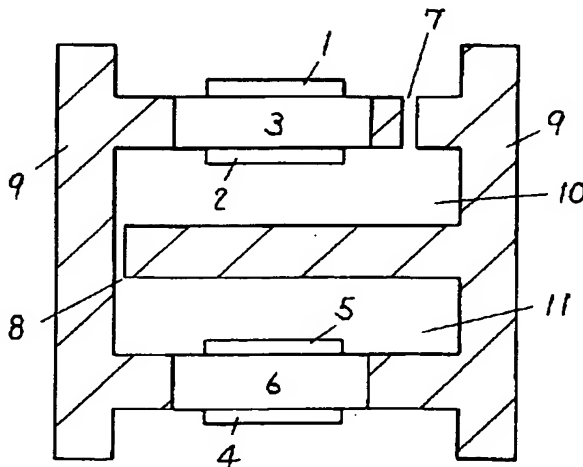
(74) 代理人 弁理士 小鍛治 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 電気化学素子及び窒素酸化物濃度測定装置

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、窒素酸化物濃度を測定するための電気化学素子に関するもので、酸素濃度が高い場合でも、低温で窒素酸化物濃度を測定する電気化学素子あるいは、前記電気化学素子を使った窒素酸化物濃度測定装置を提供することを目的としたものである。

【構成】 電気化学素子は、固体電解質3及び6を介して、正電極1及び4、負電極2及び5を設け、ガス拡散抵抗7及び8を備えた第1及び第2の電気化学素子からなる構成である。窒素酸化物濃度測定装置は前記電気化学素子12-aおよび12-b、抵抗13及び14、電圧印可手段15及び16、電圧検出手段17及び18、加熱手段19、回路手段20からなる構成とした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】酸素イオン伝導性の固体電解質を介して対向して配置した負電極及び正電極とから構成された第1の電気化学素子と、酸素存在下において窒素酸化物吸着性の化合物を含有する負電極と、酸素イオン伝導性の固体電解質と、前記電解質を介して前記負電極に対向して配置された正電極とで構成された第2の電気化学素子と、前記第1の電気化学素子の負電極を雰囲気ガスと接触させる第1のガス拡散抵抗と、前記第2の電気化学素子の負電極を前記第1の電気化学素子の負電極と接触させた雰囲気ガスと接触させるための第2のガス拡散抵抗とからなる構成とした電気化学素子。

【請求項2】第2の電気化学素子の負電極に含まれる窒素酸化物吸着性の化合物が、 $Ba_2YCu_3O_7$ 型構造を持つ酸化物である請求項1記載の電気化学素子。

【請求項3】第2の電気化学素子の負電極が、少なくとも貴金属と前記窒素酸化物吸着性の化合物とからなる請求項1記載の電気化学素子。

【請求項4】第1の電気化学素子の正電極及び負電極と、前記第2の電気化学素子の正電極が、少なくとも貴金属からなる請求項1記載の電気化学素子。

【請求項5】固体電解質が安定化 $ZrO_2$ である請求項1記載の電気化学素子。

【請求項6】酸素イオン伝導性の固体電解質を介して対向して配置した負電極及び正電極とから構成された第1の電気化学素子と、酸素存在下において窒素酸化物吸着性の化合物を含有する負電極と、酸素イオン伝導性の固体電解質と、前記電解質を介して前記負電極に対向して配置された正電極とで構成された第2の電気化学素子と、前記第1の電気化学素子の負電極を雰囲気ガスと接触させる第1のガス拡散抵抗と、前記第2の電気化学素子の負電極を前記第1の電気化学素子の負電極と接触させた雰囲気ガスと接触させるための第2のガス拡散抵抗とからなる構成とした電気化学素子と、前記第1の電気化学素子電流を電圧として検出するための第1の抵抗と、前記第2の電気化学素子電流を電圧として検出するための第2の抵抗と、前記第1の電気化学素子に電圧を印加するための第1の電圧印可手段と、前記第2の電気化学素子に電圧を印加するための第2の電圧印可手段とを電氣的接続した回路手段と、前記第1及び第2の抵抗の両端電圧の検出手段と、前記第1及び第2の電気化学素子を動作温度に加熱する加熱手段とからなる窒素酸化物濃度測定装置。

【請求項7】電気化学素子に接触する窒素酸化物を含む雰囲気ガスが、前記素子に接触するよりも前に、前記雰囲気ガスの前処理手段を設けた請求項6記載の窒素酸化物濃度測定装置。

【請求項8】前処理手段が、水あるいは粒子状粉塵あるいは窒素酸化物分解の阻害物質を除去する請求項6記載の窒素酸化物濃度測定装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、窒素酸化物が存在するガス雰囲気において、電気化学的に窒素酸化物濃度を測定するための電気化学素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来の電気化学的方法による窒素酸化物（以下、 $NO_x$ という）の濃度測定方法は、例えばUSP843877によれば、センサー本体が壁を隔てて、2つのチャンバーを形成し、前記壁には $NO_x$ （ $NO$ 及び $NO_2$ とする）の触媒作用による分解状況が非対称となり、そこに測定可能な電位差が発生するように電極が設けられており、この電位差が各チャンバーに導入されるガス中の $NO_x$ 濃度の判定に使用されるものである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来の構成では、 $NO_x$ ガス中の酸素濃度が50ppmレベルの低濃度であり、しかも測定温度が620℃～930℃と比較的高温であった。

【0004】本発明は上記課題を解決するもので、酸素濃度が20%程度でも比較的低温で窒素酸化物濃度を測定できる素子あるいは装置を提供することを目的としたものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するため、電気化学素子を、酸素イオン伝導性の固体電解質を介して対向して配置した負電極及び正電極とから構成された第1の電気化学素子と、酸素存在下において窒素酸化物吸着性の化合物を含有する負電極と、酸素イオン伝導性の固体電解質と、前記電解質を介して前記負電極に対向して配置された正電極とで構成された第2の電気化学素子と、前記第1の電気化学素子の負電極を雰囲気ガスと接触させる第1のガス拡散抵抗と、前記第2の電気化学素子の負電極を前記第1の電気化学素子の負電極と接触させた雰囲気ガスと接触させるための第2のガス拡散抵抗とからなる構成とするものである。

## 【0006】

【作用】本発明は上記構成により、第1の電気化学素子が酸素ポンピング作用により $NO_x$ を含むガス中の酸素濃度を低下させ、この低酸素濃度ガス中の $NO_x$ が、酸素存在下において窒素酸化物吸着性の化合物を含有する負電極を有する第2の電気化学素子により窒素と酸素に分解され、ガス中の $NO_x$ 濃度と分解により生成される酸素量つまり第2の電気化学素子に流れる酸素イオン電流の比例関係からガス中の $NO_x$ 濃度が測定できる。また、第1の電気化学素子を流れる酸素イオン電流からガス中の酸素濃度測定が可能となる。

【0007】第2の電気化学素子による $NO_x$ の分解反応は、窒素酸化物吸着性化合物が負電極上に窒素酸化物を固定することから開始する。第2の電気化学素子の負

電極側で、窒素酸化物吸着性化合物と貴金属（例えば白金）と酸素イオン伝導性電解質との接触界面近傍で、窒素酸化物の窒素-酸素結合が弱められ、酸素は酸素イオンとして前記電解質を透過して、負電極側から正電極側へ移動し酸素分子として雰囲気ガス中に排出される。一方、負電極側では窒素分子が生成されガス中に脱離していく。

【0008】

【実施例】以下、本発明の実施例を図1を参照して説明する。

【0009】図1は、電気化学素子の概略断面図である。1及び2、3は第1の電気化学素子のそれぞれ正電極及び負電極、固体電解質（ $8\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 以下YSZと記す）であり、4、及び5、6は第2の電気化学素子のそれぞれ正電極及び負電極、固体電解質（ $8\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ）7及び8はそれぞれ第1及び第2のガス拡散抵抗、9は支持壁、10、及び11はそれぞれ第1及び第2のガス室である。正電極1、4及び負電極2は、白金からなり、負電極5は $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ と白金からなる。

\*20 【表1】

供給ガス濃度		分解量および窒素生成量		素子電流 mA/cm <sup>2</sup>
NO ppm	O <sub>2</sub> %	分解量 ppm	窒素生成量 ppm	
500	10	128	~62	4.6
500	20	93	~45	4.4

ガス流量:100cc/min

【0013】図2に、第2の電気化学素子にNO<sub>x</sub>分解によって生じる電流（I）とガス中のNO<sub>x</sub>濃度（C）との関係を示した。図2から電流Iの対数とNO<sub>x</sub>濃度Cの対数がほぼ直線的な比例関係にあることが分かる。この関係から、雰囲気ガス中のNO<sub>x</sub>濃度が測定できる。（図2の場合、ガス拡散抵抗は設けていない。）

上記第1及び第2の電気化学素子は、以下のようにして作成した。YSZの表面に正負の電極用導電ペーストをそれぞれ交互に印刷と乾燥を繰り返した後、大気中約820℃で焼成して、YSZ表面に正負の多孔質電極膜を形成した。さらに、電気的特性の測定に必要な白金線を各電極端部に結合剤を用い焼結した。第2の電気化学素子に使用した負電極用導電ペーストの組成は白金対 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ の比がモル比でおよそ1:1であるが、

\* 【0010】雰囲気ガスはガス拡散抵抗7として設けられた小孔より、第1のガス室10内に拡散し、ガスに含まれる酸素は負電極2でイオン化され酸素イオンとしてYSZ中を拡散移動し正電極4から酸素分子として雰囲気ガス中に放出される。第1のガス室10で酸素濃度が低下したガスは、第2のガス拡散抵抗8として設けられた小孔より第2のガス室11へと拡散する。ここで、ガス中のNO<sub>x</sub>は、第2の電気化学素子により負電極5で窒素と酸素に分解され、生成した酸素は酸素イオンとしてYSZを拡散移動し、正電極4から酸素分子として雰囲気ガス中へ放出される。動作温度としては450℃程度が好ましい。

【0011】（表1）に、450℃における第2の電気化学素子によるNO<sub>x</sub>分解性能の一例を示した。反応はガス流通系で、ガス分析は化学発光式NO<sub>x</sub>計及びガスクロにより行なった。酸素濃度が大気レベル（20%）であっても、高い分解性能を示す。このことが、第2の電気化学素子の大きな特長である。

【0012】

組成は必ずしもこの限りではない。また、上記焼成温度も820℃に限るものではない。焼成後の負電極5はSEM観察によれば、多孔質な膜であり、ガス反応に適当である。

【0014】図3に、それぞれ酸素存在下での $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ のNO<sub>x</sub>の吸着特性を示した。また、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ 中のBaサイトがアルカリ土類元素のSrで置換されたり、Yサイトが他のランタノイド元素で置換されても、NO<sub>x</sub>吸着特性は発現するということが、確かめられた。従って、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ の代わりに他の $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ 型酸化物を使用しても良い。さらに $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ 型酸化物でなくとも、NO<sub>x</sub>を酸素中で安定的に吸収あるいは吸着する化合物であれば、負電極材料として適用できる。

5

【0015】また、負電極5としては、高温でもNO<sub>x</sub>を吸着する点で白金と混合することが望ましいので、Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>と白金を混合した組成としている。正電極1、3は実使用環境を考慮すれば、酸素イオンの酸化反応（正極反応）を進めるためにも、耐環境性にすぐれた白金等の貴金属が好ましい。

【0016】図4には、第1の電気化学素子による酸素濃度に対するイオン電流特性を示した。図4のイオン電流はガス拡散抵抗を設けない場合であるが、ガス拡散抵抗を設けることでより明確に濃度依存性を示し、この特性から、雰囲気ガス中の酸素濃度が測定できることは従来からも明かなことである。

【0017】次に、NO<sub>x</sub>濃度測定装置の一実施例の概略構成について、図5を用いて説明する。

【0018】図5において、12-a及び12-bがそれぞれ第1及び第2の電気化学素子、13及び14がそれぞれ第1の抵抗及び第2の抵抗、15及び16がそれぞれ第1及び第2の電気化学素子に電圧印可する第1及び第2の電圧印可手段、17及び18が第1及び第2の電圧検出手段、19が加熱手段、20が回路手段である。

【0019】上記NO<sub>x</sub>濃度測定装置において、電気化学素子12-a及び12-bを、NO<sub>x</sub>を含むガスに接触させながら、加熱手段19にて約450℃に加熱保持する。電圧印可手段15、16により電気化学素子12-a及び12-bに電圧を印可すると各々の電気化学素子には、酸素イオン電流が発生する。このイオン電流を電圧検出手段17及び18にて、抵抗13及び14の両端電圧として測定する。既に、各々の素子に発生する酸素イオン電流と酸素濃度、NO<sub>x</sub>濃度の相対的な関係は、分かっているので、電圧検出手段18で得られる電圧値からNO<sub>x</sub>濃度が、電圧検出手段17で得られる電圧値からO<sub>2</sub>濃度が求められる。

【0020】電気化学素子12-bに接するガスは、電気化学素子12-aの酸素ポンピング作用により低酸素濃度になってはいるが、いくらかの酸素を含有する。電気化学素子12-bに流れる酸素イオン電流は、ガス中の酸素濃度依存性を示すのでNO<sub>x</sub>濃度測定には、ガス中の酸素濃度の測定が必要になる。これに対しては、電気化学素子12-aを用いた酸素濃度測定によって対応

【0021】また、NO<sub>x</sub>を含むガスは、例えば燃焼排気のように、水や未燃分（炭化水素）、CO、CO<sub>2</sub>、粉塵等を含むことがある。これらは、NO<sub>x</sub>分解等の電

6

極反応の阻害物質として電気化学素子に副反応を誘発したり、あるいは電極表面を被毒や汚染することが考えられる。従って、ガスが電気化学素子に至る前に、このような阻害物質を、予め除去することが好ましい。この問題を解決するために、フィルターや除湿器等の前処理部を設けてもよい。

【0022】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、酸素が存在する雰囲気において、低温動作するNO<sub>x</sub>濃度測定のための電気化学素子と、それを用いたNO<sub>x</sub>濃度測定装置が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例における電気化学素子の概略断面図

【図2】本発明の一実施例における第2の電気化学素子による電流-NO<sub>x</sub>濃度特性図

【図3】本発明の一実施例におけるBa<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>のNO<sub>x</sub>吸着特性図

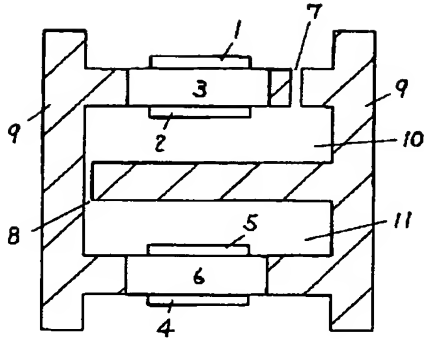
【図4】本発明の一実施例における第1の電気化学素子による電流-酸素濃度特性図

【図5】本発明の一実施例におけるNO<sub>x</sub>濃度測定装置の概略構成図

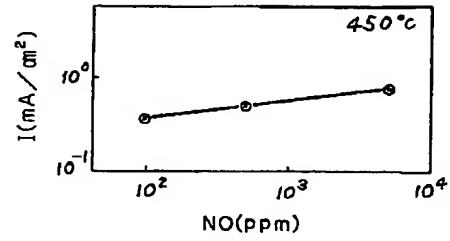
【符号の説明】

- 1 負電極
- 2 正電極
- 3 固体電解質
- 4 負電極
- 5 負電極
- 6 固定電解質
- 7 第1のガス拡散抵抗
- 8 第2のガス拡散抵抗
- 9 支持壁
- 10 第1のガス室
- 11 第2のガス室
- 12-a 第1の電気化学素子
- 12-b 第2の電気化学素子
- 13 第1の抵抗
- 14 第2の抵抗
- 15 第1の電圧印可手段
- 16 第2の電圧印可手段
- 17 第1の電圧検出手段
- 18 第2の電圧検出手段
- 19 加熱手段
- 20 回路手段

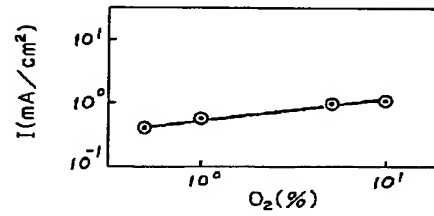
【図1】



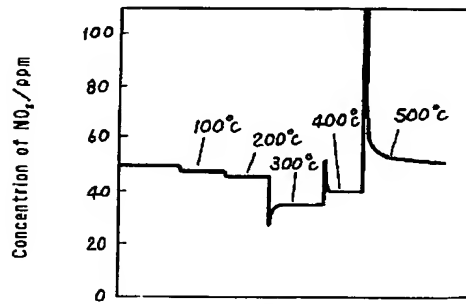
【図2】



【図4】

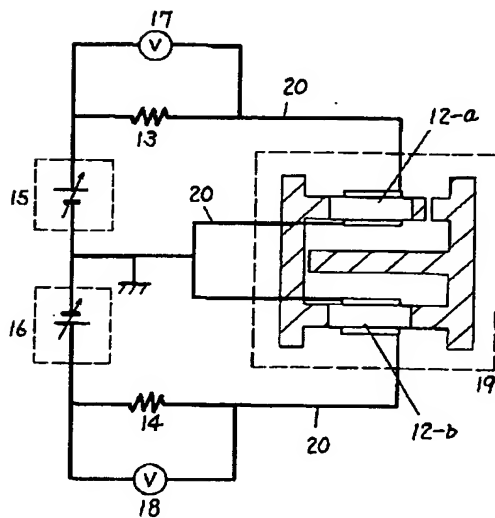


【図3】



入口ガス濃度  
 $\text{NO}_x$  50ppm  
 $\text{O}_2$  8%  
 $\text{N}_2$  balance

【図5】



(6)

特開平8-29387

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/419				
27/416				
H 0 1 M 14/00		Z		
			G 0 1 N 27/46	3 2 7 H
				3 3 1

JP-A-8-29387

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The electrochemistry element which is characterized by providing the following and which was considered as composition. The 1st electrochemistry element which consisted of the negative electrodes and positive electrodes which have been countered and arranged through the solid electrolyte of oxygen ion conductivity. The negative electrode which contains the compound of nitrogen oxide adsorptivity under oxygen existence. The solid electrolyte of oxygen ion conductivity. 2nd gaseous diffusion resistance for making the 1st gaseous diffusion resistance which contacts the negative electrode of the 2nd electrochemistry element which consisted of positive electrodes which countered the aforementioned negative electrode and have been arranged through the aforementioned electrolyte, and the electrochemistry element of the above 1st to a controlled atmosphere, and the controlled atmosphere which contacted the negative electrode of the electrochemistry element of the above 2nd to the negative electrode of the electrochemistry element of the above 1st contact.

[Claim 2] The electrochemistry element according to claim 1 which is the oxide in which the compound of the nitrogen oxide adsorptivity contained in the negative electrode of the 2nd electrochemistry element has Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> type structure.

[Claim 3] The electrochemistry element according to claim 1 which the negative electrode of the 2nd electrochemistry element becomes from noble metals and the compound of the aforementioned nitrogen oxide adsorptivity at least.

[Claim 4] The electrochemistry element according to claim 1 which the



positive electrode of the 1st electrochemistry element and a negative electrode, and the positive electrode of the electrochemistry element of the above 2nd become from noble metals at least.

[Claim 5] The electrochemistry element according to claim 1 whose solid electrolyte is stabilization  $\text{ZrO}_2$ .

[Claim 6] The electrochemistry element which is characterized by providing the following and which was considered as composition, and the 1st resistance for detecting the electrochemistry element current of the above 1st as voltage, The 2nd resistance for detecting the electrochemistry element current of the above 2nd as voltage, The 1st voltage seal-of-approval means for impressing voltage to the electrochemistry element of the above 1st, Nitrogen oxide density measurement equipment which consists of the circuit means which carried out electrical installation of the 2nd voltage seal-of-approval means for impressing voltage to the electrochemistry element of the above 2nd, a detection means of the ends voltage of the above 1st and the 2nd resistance, and a heating means to heat the above 1st and the 2nd electrochemistry element to operating temperature. The 1st electrochemistry element which consisted of the negative electrodes and positive electrodes which have been countered and arranged through the solid electrolyte of oxygen ion conductivity. The negative electrode which contains the compound of nitrogen oxide adsorptivity under oxygen existence. The solid electrolyte of oxygen ion conductivity. 2nd gaseous diffusion resistance for making the 1st gaseous diffusion resistance which contacts the negative electrode of the 2nd electrochemistry element which consisted of positive electrodes which countered the aforementioned negative electrode and have been arranged through the aforementioned electrolyte, and the electrochemistry element of the above 1st to a controlled atmosphere, and the controlled atmosphere which contacted the negative electrode of the electrochemistry element of the above 2nd to the negative electrode of the electrochemistry element of the above 1st contact.

[Claim 7] Nitrogen oxide density measurement equipment according to claim 6 with which the atmosphere containing the nitrogen oxide in contact with an electrochemistry element established the pretreatment means of the aforementioned atmosphere before rather than it contacted the aforementioned element.

[Claim 8] Nitrogen oxide density measurement equipment according to claim

6 from which a pretreatment means removes the inhibitor of water, particle-like dust, or nitrogen oxide decomposition.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the electrochemistry element for measuring nitrogen oxide concentration electrochemically in the gas atmosphere in which nitrogen oxide exists.

[0002]

[Description of the Prior Art] The density measurement method of the nitrogen oxide (henceforth NOx) by the conventional electrochemical process For example, according to USP843877, the main part of a sensor separates a wall and forms two chambers. The decomposition situation by the catalysis of NOx (referred to as NO and NO2) becomes unsymmetrical at the aforementioned wall, the electrode is prepared so that the measurable potential difference may occur there, and it is used for the judgment of the NOx concentration in the gas by which this potential difference is introduced into each chamber.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, with the above-mentioned conventional composition, the oxygen density in NOx gas was the low concentration of 50 ppm level, and, moreover, measurement temperature was an elevated temperature comparatively with 620 degrees C - 930 degrees C.

[0004] this invention solves the above-mentioned technical problem, and it aims at offering the element or equipment with which an oxygen density can measure nitrogen oxide concentration at low temperature comparatively at least about 20%.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The 1st electrochemistry element which consisted of the negative electrodes and positive electrodes which countered and have arranged the electrochemistry element through the solid electrolyte of oxygen ion conductivity in order that this invention may attain the above-mentioned purpose, The negative electrode which contains the compound of nitrogen oxide adsorptivity under oxygen existence, The 2nd

electrochemistry element which consisted of positive electrodes which countered the aforementioned negative electrode and have been arranged through the solid electrolyte and the aforementioned electrolyte of oxygen ion conductivity, It considers as the composition which consists of the 2nd gaseous diffusion resistance for making the 1st gaseous diffusion resistance which contacts the negative electrode of the electrochemistry element of the above 1st to a controlled atmosphere, and the controlled atmosphere which contacted the negative electrode of the electrochemistry element of the above 2nd to the negative electrode of the electrochemistry element of the above 1st contact.

[0006]

[Function] this invention reduces the oxygen density in the gas in which the 1st electrochemistry element contains NOx by oxygen pumping operation by the above-mentioned composition. It is decomposed into nitrogen and oxygen by the 2nd electrochemistry element in which NOx in this hypoxia concentration gas has the negative electrode which contains the compound of nitrogen oxide adsorptivity under oxygen existence. The NOx concentration in gas can be measured from proportionality-ization of the oxygen ion current which flows in the NOx concentration in gas, and the amount of oxygen, i.e., the 2nd electrochemistry element, generated by decomposition. Moreover, the oxygen density measurement in gas is attained from the oxygen ion current which flows the 1st electrochemistry element.

[0007] The decomposition reaction of NOx by the 2nd electrochemistry element is started from a nitrogen oxide adsorptivity compound fixing nitrogen oxide on a negative electrode. By the negative-electrode side of the 2nd electrochemistry element, near the contact interface of a nitrogen oxide adsorptivity compound, noble metals (for example, platinum), and an oxygen ion conductivity electrolyte, nitrogen-oxygen combination of nitrogen oxide can weaken, and oxygen penetrates the aforementioned electrolyte as oxygen ion, moves to a positive-electrode side from a negative-electrode side, and is discharged in a controlled atmosphere as an oxygen-content child. On the other hand, in the negative-electrode side, a nitrogen content child is generated and it \*\*\*\*s in gas.

[0008]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained with reference to drawing 1.

[0009] Drawing 1 is the outline cross section of an electrochemistry element. The 1st electrochemistry element of 1, and 2 and 3 is each a positive electrode and a negative electrode, and a solid electrolyte (it is described as YSZ two or less 8mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO). 4, and 5 and 6 -- each of the 2nd electrochemistry element -- a retaining wall, and 10 and 11 are [ a positive electrode and a negative electrode, and the solid electrolytes (8mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>) 7 and 8 of the 1st and the 2nd gaseous diffusion resistance, and 9 ] the 1st and 2nd gas chambers, respectively Positive electrodes 1 and 4 and a negative electrode 2 consist of platinum, and a negative electrode 5 consists of Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> and platinum.

[0010] From the stoma prepared as gaseous diffusion resistance 7, a controlled atmosphere is diffused in the 1st gas chamber 10, and the oxygen contained in gas is ionized by the negative electrode 2, carries out spreading diffusion of the inside of YSZ as oxygen ion, and is emitted into a controlled atmosphere as an oxygen-content child from a positive electrode 1. The gas by which the oxygen density fell in the 1st gas chamber 10 is diffused from the stoma prepared as the 2nd gaseous diffusion resistance 8 to the 2nd gas chamber 11. Here, NO<sub>x</sub> in gas is decomposed into nitrogen and oxygen by the 2nd electrochemistry element by the negative electrode 5, and the generated oxygen carries out spreading diffusion of the YSZ as oxygen ion, and is emitted into a controlled atmosphere as an oxygen-content child from a positive electrode 4. As an operating temperature, about 450 degrees C is desirable.

[0011] An example of the NO<sub>x</sub> resolvability ability by the 2nd electrochemistry element in 450 degrees C was shown in (Table 1). A reaction is gas flow system and the chemiluminescence formula NO<sub>x</sub> meter and the gas chromatograph performed gas analysis. Even if an oxygen density is air level (20%), high resolvability ability is shown. This is the feature that the 2nd electrochemistry element is big.

[0012]

[Table 1]

供給ガス濃度		分解量および窒素生成量		素子電流 mA/cm <sup>2</sup>
NO ppm	O <sub>2</sub> %	分解量 ppm	窒素生成量 ppm	
500	10	128	~62	4.6
500	20	93	~45	4.4

ガス流量:100cc/min

[0013] The relation with the NO<sub>x</sub> concentration (C) in the current (I) produced by NO<sub>x</sub> decomposition and gas was shown in the 2nd electrochemistry element at drawing 2. Drawing 2 shows that the logarithm of Current I and the logarithm of the NO<sub>x</sub> concentration C are in almost linear proportionality. The NO<sub>x</sub> concentration in a controlled atmosphere can be measured from this relation. (In the case of drawing 2, gaseous diffusion resistance is not prepared.)

The above 1st and the 2nd electrochemistry element were created as follows. After repeating the conductive paste for electrodes of positive/negative on the surface of YSZ and repeating printing and dryness by turns, respectively, it calcinated at about 820 degrees C among the atmosphere, and the porous electrode film of positive/negative was formed in the YSZ front face. Furthermore, at each electrode edge, the binder was used and the platinum wire required for measurement of an electrical property was sintered. Although the ratio of platinum pair Ba<sub>2</sub>YCu 3O<sub>7-x</sub> of composition of the conductive paste for negative electrodes used for the 2nd electrochemistry

element is about 1:1 in a mole ratio, composition is not necessarily this limitation. Moreover, the above-mentioned burning temperature is not restricted to 820 degrees C, either. According to SEM observation, the negative electrode 5 after baking is a porosity film, and is suitable for a gas reaction.

[0014] The adsorption property of NO<sub>x</sub> of Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> under oxygen existence was shown in drawing 3, respectively. Moreover, even if Ba site in Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> was replaced by Sr of an alkaline-earth element or Y site was replaced by other lanthanoids, discovering a NO<sub>x</sub> adsorption property was confirmed. Therefore, you may use other Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> type oxides instead of Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>. If it is the compound which absorbs or adsorbs NO<sub>x</sub> stably in oxygen even if it furthermore is not a Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> type oxide, it is applicable as a negative-electrode material.

[0015] Moreover, since it is desirable to mix with platinum in that NO<sub>x</sub> is adsorbed also at an elevated temperature as a negative electrode 5, it is considering as the composition which mixed Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> and platinum. Positive electrodes 1 and 3 have desirable noble metals, such as platinum excellent in the resistance to environment, in order to advance oxidation reaction (positive-electrode reaction) of oxygen ion, if a real operating environment is taken into consideration.

[0016] The ion current property over the oxygen density by the 1st electrochemistry element was shown in drawing 4. although the ion current of drawing 4 is the case where gaseous diffusion resistance is not prepared, a concentration dependency is more clearly shown by preparing gaseous diffusion resistance, and the oxygen density in a controlled atmosphere can be measured from this property -- from the former -- the Ming kana -- they are things

[0017] Next, the outline composition of one example of NO<sub>x</sub> density measurement equipment is explained using drawing 5.

[0018] For the 1st in which the 1st and the 2nd electrochemistry element, and 13 and 14 carry out at the 1st resistance and the 2nd resistance, and 15 and 16 carry out [ 12-a and 12-b ] a voltage seal of approval to the 1st and 2nd electrochemistry elements, respectively and the 2nd voltage seal-of-approval means, and 17 and 18, in drawing 5, the 1st and the 2nd voltage detection means, and 19 are [ a heating means and 20 ] circuit meanses, respectively.

[0019] In the above-mentioned NO<sub>x</sub> density measurement equipment,

heating maintenance is carried out with the heating means 19 at about 450 degrees C, contacting electrochemistry element 12-a and 12-b in the gas containing NOx. If the seal of approval of the voltage is carried out to electrochemistry element 12-a and 12-b by the voltage seal-of-approval meanses 15 and 16, the oxygen ion current will occur for each electrochemistry element. With the voltage detection meanses 17 and 18, this ion current is measured as ends voltage of resistance 13 and 14. Already, since the relative relation of the oxygen ion current generated for each element, an oxygen density, and NOx concentration is understood, O2 concentration is calculated from the voltage value from which NOx concentration is obtained from the voltage value acquired with the voltage detection means 18 with the voltage detection means 17.

[0020] Although the gas which touches electrochemistry element 12-b has hypoxia concentration by oxygen pumping operation of electrochemistry element 12-a, it contains some oxygen. Since the oxygen ion current which flows to electrochemistry element 12-b shows the oxygen density dependency in gas, measurement of the oxygen density in gas is needed for NOx density measurement. To this, it can respond by oxygen density measurement using electrochemistry element 12-a.

[0021] Moreover, the gas containing NOx may contain water, a unburnt matter (hydrocarbon), CO and CO2, dust, etc. like for example, combustion exhaust air. These induce side reaction for an electrochemistry element as an inhibitor of electrode reaction, such as NOx decomposition, or poisoning and polluting are considered in an electrode front face. Therefore, before gas results in an electrochemistry element, it is desirable to remove such an inhibitor beforehand. In order to solve this problem, you may prepare the pretreatment sections, such as a filter and a dehumidifier.

[0022]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, in the atmosphere in which oxygen exists, the electrochemistry element for the NOx density measurement which carries out low-temperature operation, and the NOx density measurement equipment using it are obtained.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The outline cross section of the electrochemistry element in one example of this invention

[Drawing 2] The current-NOx concentration property view by the 2nd electrochemistry element in one example of this invention

[Drawing 3] The NOx adsorption property view of Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7-X</sub> in one example of this invention

[Drawing 4] The current-oxygen density property view by the 1st electrochemistry element in one example of this invention

[Drawing 5] The outline block diagram of the NOx density measurement equipment in one example of this invention

[Description of Notations]

- 1 Negative Electrode
- 2 Positive Electrode
- 3 Solid Electrolyte
- 4 Negative Electrode
- 5 Negative Electrode
- 6 Fixed Electrolyte
- 7 1st Gaseous Diffusion Resistance
- 8 2nd Gaseous Diffusion Resistance
- 9 Retaining Wall
- 10 1st Gas Chamber
- 11 2nd Gas Chamber
- 12-a The 1st electrochemistry element
- 12-b The 2nd electrochemistry element
- 13 1st Resistance
- 14 2nd Resistance
- 15 1st Voltage Seal-of-Approval Means
- 16 2nd Voltage Seal-of-Approval Means
- 17 1st Voltage Detection Means
- 18 2nd Voltage Detection Means
- 19 Heating Means
- 20 Circuit Means